

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-222260

(43)Date of publication of application : 30.08.1996

(51)Int.Cl.

H01M 8/04

(21)Application number : 07-026414

(71)Applicant : FUJI ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 15.02.1995

(72)Inventor : ASANO AKIHIKO

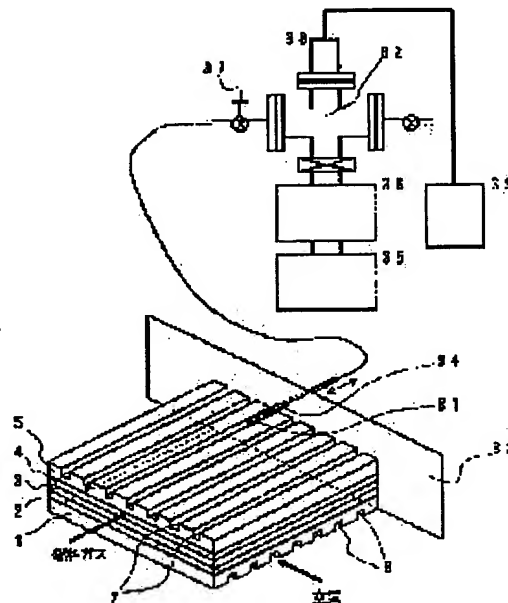
(54) ABNORMALITY MONITORING METHOD OF FUEL CELL AND DEVICE THEREFOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide an abnormality monitoring method by which a fuel cell can be safely operated with high reliability by accurately seizing the current density distribution in the in-plane or the layering direction of the fuel cell.

CONSTITUTION: A matrix 3 is constituted by being sandwiched by an air electrode base material 1, an air electrode catalyst layer 2, a fuel electrode base material 5 and a fuel electrode catalyst layer 4. A stainless capillary 31 is inserted into a fuel gas flowing groove 7 formed in the fuel electrode base material 5 from a hole 34 of a manifold plate 33 by holding insulation. Flowing fuel gas is gathered while moving a position of the stainless capillary 31 in order, and the gathered gas is introduced to a vacuum chamber 32 exhausted by a turbo-molecular pump 36, and the hydrogen concentration is measured by a measuring piece 38 of a juxtaposed quadrupole mass spectrometer 39, and its in-plane distribution is found.

Whether or not a power generating condition of a fuel cell is normal is monitored by knowing the current density distribution from its distribution.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-222260

(43)公開日 平成8年(1996)8月30日

(51)Int.Cl.⁶

H 0 1 M 8/04

識別記号

庁内整理番号

F I

H 0 1 M 8/04

技術表示箇所

Z

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平7-26414

(22)出願日 平成7年(1995)2月15日

(71)出願人 000005234

富士電機株式会社

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

(72)発明者 浅野 明彦

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

富士電機株式会社内

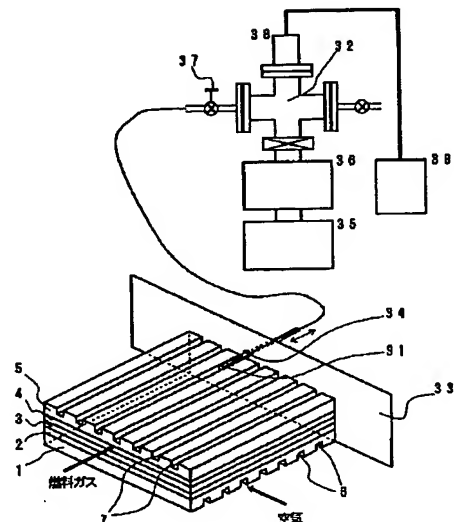
(74)代理人 弁理士 山口 巖

(54)【発明の名称】 燃料電池の異常監視方法およびその装置

(57)【要約】

【目的】燃料電池の面内、あるいは積層方向の電流密度分布が精度よく把握され、燃料電池が信頼度高く、安全に運転できる異常監視方法を得る。

【構成】マトリックス3を空気極基材1および空気極触媒層2と燃料極基材5および燃料極触媒層4とで挟持して構成されるリン酸型燃料電池において、燃料極基材5に形成された燃料ガス通流溝7に、マニホールド板33の孔34より絶縁を保持してステンレス細管31を挿入し、ステンレス細管31の位置を順次移動させながら通流する燃料ガスを採取し、採取したガスをターボ分子ポンプ36で排気される真空室32へと導き、併置された四重極質量分析計39の測定子38によって水素濃度を測定してその面内分布を求め、さらにその分布より電流密度分布を知ることにより、燃料電池の発電状態が正常か否かを監視する。



- | | | |
|-------------|---------------|----------------|
| 1 …… 空気極基材 | 7 …… 燃料ガス通流溝 | 36 …… ターボ分子ポンプ |
| 2 …… 空気極触媒層 | 31 …… ステンレス細管 | 37 …… 可変リークバルブ |
| 3 …… マトリックス | 32 …… 真空室 | 38 …… 測定子 |
| 4 …… 燃料極触媒層 | 33 …… マニホールド板 | 39 …… 四重極質量分析計 |
| 5 …… 燃料極基材 | 34 …… 孔 | |
| 8 …… 空気通流溝 | 35 …… 燃料ガスポンプ | |

【特許請求の範囲】

【請求項1】 電解質層を燃料極と空気極とで挟持し、燃料極に還元剤ガスを含む燃料ガスを、また空気極に酸化剤ガスを含む空気を供給して、電気化学反応により反応エネルギーを電力に変換する燃料電池において、前記燃料極の面内における前記燃料ガス中の前記還元剤ガス成分の濃度の分布、あるいは前記空気極の面内における前記空気中の前記酸化剤ガス成分の濃度の分布のいずれか一つを測定することにより燃料電池の異常状態を検知することを特徴とする燃料電池の異常監視方法。

【請求項2】 前記燃料極の面内における前記燃料ガス中の前記還元剤ガス成分の濃度の分布を測定するものであって、かつ該還元剤ガスが水素であることを特徴とする請求項1記載の燃料電池の異常監視方法。

【請求項3】 前記空気極の面内における前記空気中の前記酸化剤ガス成分の濃度の分布を測定するものであって、かつ該酸化剤ガスが酸素であることを特徴とする請求項1記載の燃料電池の異常監視方法。

【請求項4】 前記燃料ガス中の前記還元剤ガス成分の濃度、あるいは前記空気中の前記酸化剤ガス成分の濃度を四重極質量分析計を用いて測定することを特徴とする請求項1、2または3記載の燃料電池の異常監視方法に用いられる異常監視装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、リン酸型、固体高分子電解質膜型等の燃料電池の電極面の異常を監視する方法およびその装置に関する。

【0002】

【従来の技術】 図4は、代表的な燃料電池の例として、リン酸型燃料電池の基本構成を示した斜視図である。このリン酸型燃料電池においては、リン酸を担持して電解質層を形成するマトリックス3を、空気極触媒層2とこれを支持する空気極基材1とからなる空気極と、燃料極触媒層4とこれを支持する燃料極基材5とからなる燃料極とで挟持することにより燃料電池の基本要素である単セルが構成されている。本構成において、空気極基材1に形成された複数の空気通流溝6に酸化剤ガスを含む空気を通流し、同時に燃料極基材5に形成された複数の燃料ガス通流溝7に還元剤ガスを含む燃料ガスを通流することにより、電気化学反応により両電極間に電力を発生させる。

【0003】 このとき、空気通流溝6を流れる空気に含まれる酸化剤ガスは電気化学反応に伴って消費されるので、入口から出口に行くに従い空気中に含まれる酸化剤ガスの濃度が低下することとなる。同様に、燃料ガスにおいても入口から出口に行くに従い還元剤ガスの濃度が低下する。したがって、電気化学反応により生じる電流の電極面内での電流密度にも差が生じ、空気あるいは燃料ガスの入口に近いほど高く、出口に近いほど低い分布を

もつこととなる。電流密度が高い部分では発熱が多くなり、電流密度が低い部分では発熱が相対的に少ないので、面内に温度分布が生じ、空気あるいは燃料ガスの入口に近いほど高温となり、出口に近いほど低温となる。温度分布が大きくなると、マトリックス3に担持されたリン酸が、ある部分では蒸発し、他のある部分では凝縮する事態が起こり、面内でリン酸の移動が生じる原因となる。リン酸の移動が継続して生じると、面内でのリン酸の過不足をもたらす、燃料電池の寿命を低下させることとなる。したがって、燃料電池の運転に際しては、燃料電池の面内の温度分布を適正な範囲に抑えるように面内の電流密度分布が正常か否かを監視することが重要となる。

【0004】 なお、面内の電流密度分布は、上記のような反応ガスの流れに伴い生じるものだけでなく、燃料電池の構成部品の製作ならびにその組立作業等の製造上のバラツキによっても生じるものであり、その品質管理を行う上でも、燃料電池の運転に際して面内の電流密度分布を評価、把握することが重要である。従来、燃料電池の面内および積層方向の電流密度分布を計測する方法としては、例えば、堤らが、リン酸型燃料電池について、電気学会論文誌B、第109巻4号(1989年)、p. 169に発表している方法が知られている。図5は、堤らによる従来の燃料電池の電流密度分布の計測方法を示す説明図である。図中には、電解質層のマトリックスを空気極と燃料極で挟持してなる単セルを分離板を介在させて積層して形成された燃料電池の要部断面が図示されており、マトリックス3Bを、一方の平面に複数の空気通流溝6Bを備え他方の平面に図示しない空気極触媒層を形成した空気極基材1Bと、一方の平面に複数の燃料ガス通流溝7Bを備え他方の平面に図示しない燃料極触媒層を形成した燃料極基材5Bとにより挟持してなる第一の単セルの上面に、分離板8を介して第二の単セルの複数の空気通流溝6Aを備えた空気極基材1Aが、また第一の単セルの下面には、分離板8を介して第三の単セルの燃料ガス通流溝7Cを備えた燃料極基材1Cが示されている。本構成において、空気通流溝6A、燃料ガス通流溝7B、空気通流溝6B、ならびに燃料ガス通流溝7Cに電位測定線を挿入し、空気通流溝6Aと燃料ガス通流溝7Cとの間の電位差 V_s と、燃料ガス通流溝7Bと空気通流溝6Bとの間の電位差 V_e とを測定し、 $(V_s - V_e) / 2$ により第一の単セルにおける抵抗電位降下を求め、さらに抵抗電位降下と電流密度が比例関係にあるとして電流密度を求めている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 上記のように電位測定線を挿入して抵抗電位降下を求め、さらに電流密度を求める方法においては、電流の流路の面積が一定でなくかつ不明確であるので、抵抗電位降下から電流密度を求める際に多大な誤差が含まれることとなり、得られた電流

密度の面内分布が信頼性に欠けるという問題点がある。

【0006】本発明は、上記のごとき事情を考慮してなされたもので、その目的は、燃料電池の面内、あるいは積層方向の電流密度分布が精度よく把握され、燃料電池が信頼度高く、かつ安全に運転できる燃料電池の異常監視方法、ならびにその装置を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するために、この発明においては、電解質層を燃料極と空気極とで挟持し、燃料極に還元剤ガスを含む燃料ガスを、また空気極に酸化剤ガスを含む空気を供給して、電気化学反応により反応エネルギーを電力に変換する燃料電池において、燃料極の面内における燃料ガス中の還元剤ガス成分の濃度の分布、あるいは空気極の面内における空気中の酸化剤ガス成分の濃度の分布のいずれか一つを測定することにより燃料電池の異常状態を検知することとする。

【0008】さらに、上記の燃料極の面内における燃料ガス中の還元剤ガス成分の濃度の分布を測定するものにおいて、測定する還元剤ガスを水素とする。さらに、上記の空気極の面内における空気中の酸化剤ガス成分の濃度の分布を測定するものにおいて、測定する酸化剤ガスを酸素とする。また、上記の燃料ガス中の還元剤ガス成分の濃度、あるいは空気中の酸化剤ガス成分の濃度を四*

$$F_1 = F_0 / N_f$$

燃料ガス通流溝内の入口から x [mm] の位置における水素濃度を $PH_2(X)$ 、水素流量を $FH_2(X)$ [cc/min 本]、二酸化炭素流量を $FCO_2(X)$ [cc/min 本] と表示することとする。二酸化炭素は発電により消費されないの、そ*

$$FCO_2(X) = F_1 \cdot [1 - PH_2(0)]$$

次に、燃料極側では発電に伴う水蒸気の発生を無視できるので、水素濃度は、次式(3)で与えられる。

$$PH_2(X) = FH_2(X) / [FH_2(X) + FCO_2(X)]$$

式(3)および式(2)より、水素流量は、次式(4)で与えられる。

$$FH_2(X) = PH_2(X) \cdot F_1 \cdot [1 - PH_2(0)] / [1 - PH_2(x)]$$

燃料ガス入口から x [mm] と $x + \Delta x$ [mm] の距離における水素流量の変化、すなわち水素の消費率 $\Delta FH_2(X)$ [cc/min] は、 $FH_2(X)$ と $FH_2(X + \Delta x)$ との差となるの◆

$$\Delta FH_2(X) = F_1 \cdot [1 - PH_2(0)] \cdot [PH_2(X) / (1 - PH_2(x)) - PH_2(X + \Delta x) / (1 - PH_2(x + \Delta x))]$$

距離 Δx の微小領域 51 で発電される電流 ΔI [A] は、上記の水素消費率に、水素から電流への換算係数 C (=0.1436 A/cc min) を乗ずることにより、次式(5)*

$$\Delta I = C \cdot \Delta FH_2(X)$$

位置 x における電流密度 $J(x)$ [A/mm] は、 ΔI を微小領域 51 の面積で除することにより得られるので、次式(7)により与えられる。

$$J(x) = F_0 \cdot C / (\Delta x \cdot L_f) \cdot [1 - PH_2(0)]$$

*重極質量分析計により測定する異常監視装置を用いることとする。

【0009】

【作用】燃料電池の燃料極面内における燃料ガス中の還元剤ガス成分、例えば水素の濃度の分布、あるいは空気極面内における空気中の酸化剤ガス成分、例えば酸素の濃度の分布を測定すれば、その結果より電極面内の微小領域における当該ガスの消費率 $\Delta F_{g,i}$ [cc/s] が算出できる。一方、燃料電池においては、ファラデーの法則に基づいて、ガス消費率 $\Delta F_{g,i}$ が発電電流に比例するので、微小領域における発電電流密度を求めることができ、電極面内における発電電流密度分布を知ることができる。

【0010】例えば、燃料ガス中の水素濃度を測定し、その分布より発電電流密度分布を求める場合においては、以下のごとくとなる。すなわち、図6の燃料極の計算条件の模式図に示したごとく、燃料極の燃料ガス通流溝の本数を N_f [本]、長さを L_f [mm]、燃料極の幅を L_f [mm] とし、水素と二酸化炭素の混合ガスからなる燃料ガスの総流量を F_0 [cc/s] とすれば、燃料ガス通流溝 1 本当たりの燃料ガス流量 F_1 [cc/s] は、次式で表される。

【0011】

【数1】

(1)

※の流量は燃料ガスの流れに沿って一定で、次式(2)で表される。

【0012】

【数2】

(2)

★【0013】

【数3】

(3)

☆【0014】

【数4】

◆で、次式(5)により与えられる。

【0015】

【数5】

*により求められる。

【0016】

【数6】

(6)

【0017】

【数7】

$$\cdot \left[\frac{PH_2(X)}{(1 - PH_2(X))} - \frac{PH_2(X + \Delta X)}{(1 - PH_2(X + \Delta X))} \right] \quad (7)$$

このように、燃料ガス中の還元剤ガス成分、例えば水素の濃度の電極面内での分布を測定すれば、その結果より電極面内の電流密度分布を知ることができ、同様にして、空気極の空気中の酸化剤ガス成分、例えば酸素の濃度の電極面内での分布を測定すれば電流密度分布を知ることができるので、燃料電池の発電状態の異常が容易に評価、把握され、燃料電池の異常監視方法として効果的である。

【0018】また、燃料ガス中の還元剤ガス成分の濃度の測定、あるいは空気中の酸化剤ガス成分の濃度の測定に四重極質量分析計を用いれば、ガス成分の濃度が精度よく測定できるので、ガスの濃度分布から得られる電流密度分布の精度が向上する。したがって、四重極質量分析計を用いた監視装置は燃料電池の異常を監視する上で極めて効果的である。

【0019】

【実施例】以下、本発明の実施例を図面を用いて説明する。図1は、本発明による燃料電池の異常監視方法の実施例を示す燃料電池とガス成分濃度測定装置の基本構成図である。図において、燃料電池は、実験的に製作された単層のリン酸型燃料電池で、マトリックス3を、空気極基材1および空気極触媒層2と、燃料極基材5および燃料極触媒層4とにより挟持して構成されており、電極面積は100cm² (10cm×10cm)である。空気極基材1には約1mm角の流路断面をもつ空気流通溝6が、また燃料極基材5には同じく約1mm角の流路断面をもつ燃料ガス流通溝7が、それぞれ約2mmのピッチで50本形成されており、空気流通溝6には空気が、また燃料ガス流通溝7には燃料ガスとして水素65%と二酸化炭素35%の混合ガスが流通される。本構成は、電極面の異常*

$$PH_2 = PP_{H_2} / (PP_{H_2} + PP_{CO_2})$$

なお、可変リークバルブ37の開度は、上記のように一旦調整すれば測定位置を変更しても再調整する必要はなく、ステンレス細管31の位置を移動させるだけで順次各位置の水素濃度を測定することができる。

【0022】図2は、上記の単層のリン酸型燃料電池について、燃料電池温度192℃、上記混合ガスの燃料ガス流量402[cc/min]、空気流量995[cc/min]、出力電圧579[mV]、負荷電流30[A]の運転条件下で、上記の方法により、燃料極基材5の50本の燃料ガス流通溝7のそれぞれについて燃料ガスの入口側5mmの位置から5mm間隔に20点、総計1000点の位置の水素濃度を測定し、その水素濃度分布を等高線表示したものである。縦軸は燃料ガス入口からの距離、また横軸は空気入口からの距離を表し、図示したように、空気は図の左側から右側へ、また燃料ガスは図の下側から上側へと流れている。

【0023】図3は、図2に示した水素濃度分布の測定

*を監視する監視装置のガス採取部が燃料極基材5の燃料ガス流通溝7にセットされた構成であり、燃料ガスの排気側のマニホールド板33に設けられた孔34に電気絶縁性を保持するための図示しない絶縁短管を挿入し、さらにその内部に、外径0.3mm、内径0.1mmのステンレス細管31を挿入して、その位置の燃料ガスを採取し、採取したガスを真空室32へと導いている。真空室32は、回転真空ポンプ35で補助排気されたターボ分子ポンプ36で排気されており、可変リークバルブ37を全閉にしたとき1.2×10⁻⁷Torrの到達圧力が得られるよう構成されている。真空室32には四重極質量分析計39の測定子38が併置されており、指定した質量のガスの分圧や、真空室32内部の全圧力を測定することができる。この実施例において用いた四重極質量分析計39の動作圧力範囲は1×10⁻⁴Torr以下であり、測定圧力の下限は1×10⁻⁹Torrである。

【0020】この装置によるガス濃度の測定は次の手順により行われる。まず、可変リークバルブ37を全閉にしてステンレス細管31を燃料ガス流通溝7に挿入する。つづいて、四重極質量分析計39を全圧力測定状態として可変リークバルブ37を徐々に開け、真空室32の圧力が1×10⁻⁶Torr程度となるように調整する。次に、四重極質量分析計39を分圧測定状態とし、水素に対応した質量数2および二酸化炭素に対応した質量数44に対する分圧を測定する。これらの測定値を、それぞれPP_{H2}、およびPP_{CO2}で表示すると、求める水素濃度PH₂は、式(8)で与えられる。

【0021】

【数8】

(8)

値から、前述の式(7)を用いて算出して得られた電流密度分布を等高線表示したもので、電流密度は単位[mA/cm²]で表示されている。本図も図2と同様に縦軸は燃料ガス入口からの距離、また横軸は空気入口からの距離を表し、空気は図の左側から右側へ、また燃料ガスは図の下側から上側へと流れている。図に見られるように、明瞭な電流密度分布がえられており、ガス成分濃度の分布を測定して電流密度分布を得る本方法によって、電極面内の発電状態が的確に評価、把握できることが判る。

【0024】なお、本実施例では、ステンレス細管31を燃料ガス流通溝7に挿入し、燃料ガス中の水素濃度を測定して電極面内の電流密度分布を得ているが、ステンレス細管31を空気流通溝6に挿入し、空気中の酸素濃度を測定し、これより電極面内の電流密度分布を得ることもできる。しかしながら、空気中の酸素濃度は、入口部で約21%、出口で平均約10%であるので、燃料ガス中の水素濃度に比べ面内の濃度変化が小さく、相対的

に測定精度が劣る。また、電気化学反応に伴い発生する水蒸気も大部分が空気極で生じるので、水蒸気の吸引を防止する措置を講じる必要がある。

【0025】また、本実施例では単層のリン酸型燃料電池を例示したが、勿論単層の燃料電池に限るものではなく、複数の単セルを積層してなる積層型の燃料電池にあっても同様に電極面内の発電状態が的確に評価、把握され、異常状態の監視に効果的であることは言うまでもない。

【0026】

【発明の効果】上述のように、本発明においては、電解質層を燃料極と空気極とで挟持し、燃料極に還元剤ガスを含む燃料ガスを、また空気極に酸化剤ガスを含む空気を供給して、電気化学反応により反応エネルギーを電力に変換する燃料電池において、燃料極の面内における燃料ガス中の還元剤ガス成分、例えば水素の濃度の分布、あるいは空気極の面内における空気中の酸化剤ガス成分、例えば酸素の濃度の分布のいずれか一つを測定することにより燃料電池の異常状態を検知する方法を用いることとしたので、上記のガス成分の濃度の分布より電極面内の発電電流密度分布を求めて面内の発電状態を詳細に知ることができ、燃料電池の発電状態の異常を的確に把握する異常監視方法が得られることとなった。

【0027】また、上記の燃料ガス中の還元剤ガス成分、例えば水素の濃度、あるいは空気中の酸化剤ガス成分、例えば酸素の濃度を四重極質量分析計により測定する異常監視装置を用いることとすれば、ガス成分の濃度が精度よく測定でき、ガスの濃度分布から得られる電流密度分布の精度が向上するので、燃料電池の異常を監視する上で極めて効果的に作動する異常監視装置が得られ

10

20

30

ることとなる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による燃料電池の異常監視方法の実施例を示す燃料電池とガス成分濃度測定装置の基本構成図

【図2】単層のリン酸型燃料電池の燃料ガス中の水素濃度の面内分布図

【図3】図2の水素濃度分布図より算出された電極面内の電流密度分布図

【図4】リン酸型燃料電池の基本構成を示す斜視図

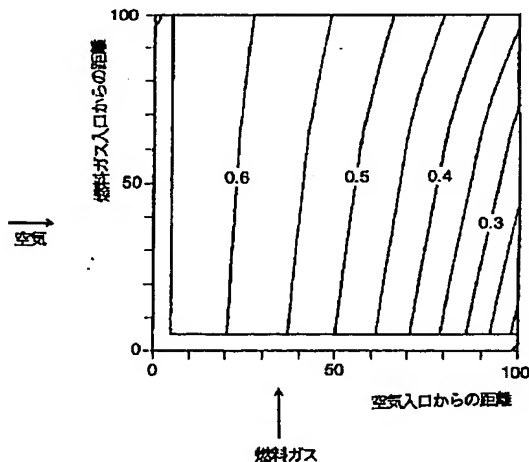
【図5】従来の燃料電池の電流密度分布の計測方法を示す説明図

【図6】水素濃度分布より電流密度分布を求める際の燃料極の計算条件の模式図

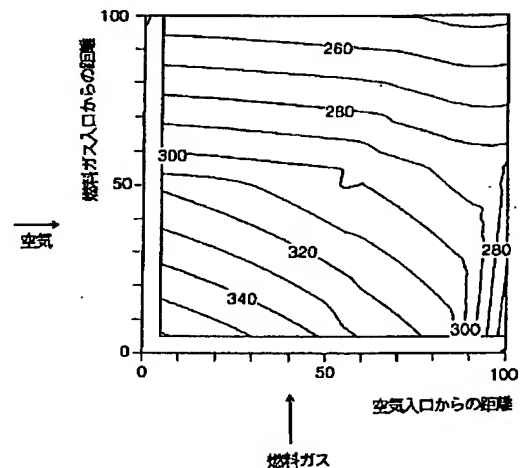
【符号の説明】

- 1, 1A, 1B 空気極基材
- 2 空気極触媒層
- 3, 3B マトリックス
- 4 燃料極触媒層
- 5, 5B, 5C 燃料極基材
- 6, 6A, 6B 空気通流溝
- 7, 7B, 7C 燃料ガス通流溝
- 8 分離板
- 31 ステンレス細管
- 32 真空室
- 35 回転真空ポンプ
- 36 ターボ分子ポンプ
- 37 可変リークバルブ
- 38 測定子
- 39 四重極質量分析計

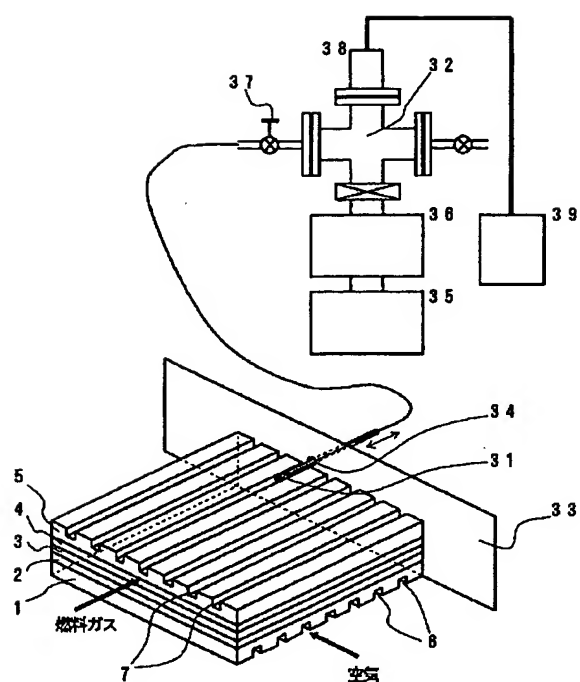
【図2】



【図3】

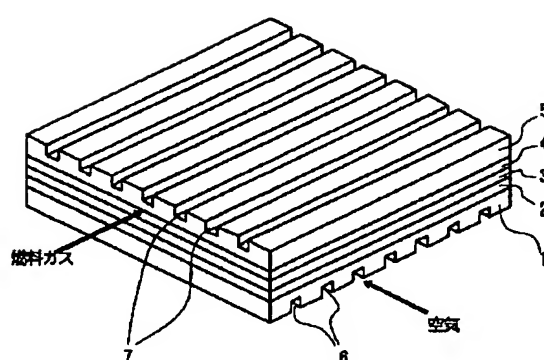


【図1】

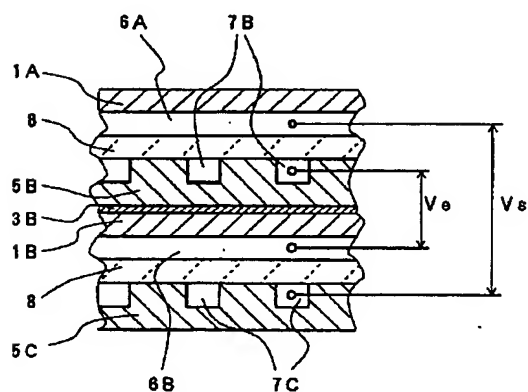


- | | | |
|--------------|-----------------|-----------------|
| 1 ... 空気極基材 | 7 ... 燃料ガス通流溝 | 36 ... ターボ分子ポンプ |
| 2 ... 空気極触媒層 | 31 ... ステンレス細管 | 37 ... 可変リークバルブ |
| 3 ... マトリックス | 32 ... 真空室 | 38 ... 測定子 |
| 4 ... 燃料極触媒層 | 33 ... マニフォールド板 | 39 ... 四重極質量分析計 |
| 5 ... 燃料極基材 | 34 ... 孔 | |
| 6 ... 空気通流溝 | 35 ... 回転真空ポンプ | |

【図4】



【図5】



【図6】

